Ueber die

Thiophosphorsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

philosophischen Facultät

der

Universität Rostock,

vorgelegt

von

Konrad Kubierschky
aus Breslau.

Rostock.
Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.
1884.

Referent: Prof. Dr. Jacobsen.

Seinen lieben Eltern

gewidmet

vom

Verfasser.

Ueber die Thiophosphorsäuren.

Schon oft ist darauf hingedeutet worden, wie sehr die Elemente Schwefel und Sauerstoff sich in Verbindungen analog verhalten. Vielfältige und scharfe Analogieen liessen sich erkennen bei der Zusammensetzung der Sulfide einerseits und der Oxyde andererseits. Schon geringer sind die gegenseitigen Beziehungen zwischen den Sauerstoffsäuren und den Thiosäuren. Die Reihe der sowohl im freien Zustande wie in ihren Verbindungen sehr wohl charakterisierten und bekannten Sauerstoffsäuren ist bereits eine überaus grosse; deren Studium ist zu einem fast vollständigen Abschluss gelangt, während die Untersuchung entsprechender Thiosäuren, hauptsächlich wegen deren im Gegensatz zu den Sauerstoffsäuren viel grösseren Zersetzlichkeit weit zurückgeblieben ist. Noch geringer ist unsere bisherige Kenntniss derjenigen Säuren oder Salze, deren Sauerstoff nur zum Theil durch Schwefel vertreten ist, Säuren und Salze also, die sich in einer Gestalt sowohl als Oxy- wie als Thioverbindungen kennzeichnen. Abgesehen von einer Anzahl hierher gehöriger organischer Säuren und Säurederivate, ferner einer Anzahl von unorganischen Säuren abgeleiteter Aethersäuren und Aether sind wohl nur zu nennen: die Thioschwefelsäure (früher unterschwefelige Säure) und deren

Salze, die von Nilson[1]) beschriebenen thioarsensauren Salze und die Thiomolybdate Gerhard Krüss'[2]); ferner die Salze der verschiedenen thiophosphorigen Säuren, die Lemoine[3]) durch Einwirkung von P_2S_3 auf KOH, NaOH NaSH und NH_4SH erhalten hat; ferner gehören hierher die Thiophosphorsäuren, über die bereits einige Arbeiten veröffentlicht sind, und von denen doch, abgesehen von organischen Abkömmlingen, erst eine: die Monothiophosphorsäure in ihrem Natriumsalz bekannt geworden ist: $Na_3PSO_3 + 12\ H_2O$ von Würtz[4]).

Als Erster beschäftigt sich mit den Thiophosphaten Berzelius[5]) bei Gelegenheit einer grossen Abhandlung über die Verbindung des Phosphors mit Schwefel. Er will sich daselbst von der Existenz „phosphorgeschwefelter Salze" durch Behandlung des Phosphors mit Schwefelhepar überzeugt haben. Bei einer späteren Gelegenheit[6]) spricht er sich in folgender Weise über denselben Gegenstand aus:

„Löst man das Phosphorsulfid direct in kaustischem „Alkali auf, so wird es zersetzt; man erhält eine tiefgelbe „Auflösung, welche kein Phosphorsulfid enthält, sondern „Phosphorsäure."

Indem sich Berzelius dann noch des Weiteren über die bei der Lösung auftretenden Erscheinungen auslässt, ohne zu einem endgültigen Resultat zu gelangen, schliesst er mit folgender Aeusserung[7]):

„Das, was in diesen Fällen vorgeht, verdient, der „Gegenstand einer genaueren Untersuchung zu werden."

Mittlerweile hatte Rose[8]) eine Arbeit über denselben

---

[1]) Journ. pr. Chem. II. 14. [167].
[2]) Ann. Chem. Pharm. 205. [1]; Ber. 1883. [2044]; Ber. 1884. [1769].
[3]) Compt. rend. 93. [489] und Compt. rend. 98. [45].
[4]) Würtz, Ann. chim. phys. III. 20. [443].
[5]) Pogg. 7. [158].
[6]) Ann. Chem. Pharm. 46, [129], [251], bezw. pag. 277.
[7]) l. c. pag. 278.
[8]) Pogg. 24. [312].

Gegenstand veröffentlicht, über deren Resultate sich Berzelius folgendermassen äussert:

„Rose hat auf trockenem Wege ein Gemenge von „phosphorigem Sulfid mit Kaliumsulfophosphat hervor„gebracht, indem er trockenes Phosphorwasserstoffgas über „K_2S_7 (welches durch Glühen von schwefelsaurem Kali in „einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhalten wird) „in höherer Temperatur leitete. Dabei entwickelt sich „H_2S, bis eine weisse Masse übrig blieb . . . . . "

„Dieses farblose Salz löste sich in Wasser und ent„wickelte dabei Schwefelwasserstoffgas, welches in der Wärme „gasförmig wegging und durch ein Barytsalz gab die Lösung „einen Gehalt an phosphorsaurem Alkali zu erkennen. „Dies zeigt also an, dass das Kaliumsulfophosphat, wenn „es auch so lange Bestand hat, als Wasser abwesend ist, „doch nicht in aufgelöster Form existiren kann, „weil sich dann der Phosphor auf Kosten des Wassers „oxydirt."

Später wies Würtz[1]) nach, dass sehr wohl ein Sulfo-(Thio)phosphat sich in wässriger Lösung erhalten und rein daraus darstellen liesse. Durch Behandeln von Natronlauge mit Thiophosphorylchlorid erhielt er ein Salz von der Formel $Na_3PSO_3 + 12\ H_2O$ in guten Krystallen, also ein Monothinphosphat, ein Phosphat, in welchem ein Sauerstoffatom durch Schwefel vertreten ist.

Die der Würtz'schen Säure entsprechende Aethersäure stellte dann Cloëz[2]) einmal in der Weise dar, dass er P_2S_5 mit C_2H_5OH behandelte, das andere Mal $PSCl_3$ mit alkoholischem Kali bezw. Natron zersetzte.

Weiter auf diesem Wege gingen Carius[3]) und Kovalevsky[4]), indem dieselben eine ganze Reihe Aether,

---

[1]) Ann. chim. phys. III. 20. [443].
[2]) Compt. rend. 24. [385].
[3]) Ann. Chem. Pharm. 112. [190]. Desgl. 119. [289].
[4]) Desgl. 119. [303].

Aethersäuren und äthersaure Salze nicht nur der Monothiophosphorsäure, sondern auch der Di-, Tri- und Tetrathiophosphorsäure darstellten.

Cheorier[1]) untersuchte die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, sowie auf Gemische von diesen mit Aetznatron.

Die Darstellung neuer Thiophosphorsäuren bezw. anorganischer Thiophosphate wurde seit der Entdeckung von Würtz nicht mehr ausgeführt oder angestrebt, obgleich Verschiedenes geeignet sein konnte, zu deren Studium anzureizen. Gerade die zuletzt angeführten Arbeiten, bei denen es sich zumeist um die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Alkohole handelt, mussten darauf zurückweisen, die Einwirkung desselben Körpers auf Alkalien, deren Analoga die Alkohole doch unbestritten sind, zu prüfen.

Ich selbst habe nun diese Prüfung unternommen, nachdem mich ein anderer ähnlicher Versuch mit der Thioschwefelsäure beschäftigt hatte. Bei der Einwirkung von gewöhnlichem Schwefel auf eine Lösung von Kaliumsulfid oder Hydrosulfid bildet sich, wie auch Drechsel[2]) angegeben hat, glatt Kaliumpentasulfid, welches derselbe auch als Kaliumtetrathiosulfat betrachtet[3]). Es würde sich also darnach das letzte Glied der Reihe der Thioschwefelsäuren bilden. Durch anhaltendes Kochen der Lösung von K_2S_5 erhielt Drechsel schliesslich Kaliummonothiosulfat:

$$K_2S_5 + 3\ H_2O = K_2S_2O_3 + 3\ H_2S.$$

Die Rückersetzung des Schwefels durch Sauerstoff gelang mir noch leichter unter Anwendung von Bleioxyd

---

[1]) Zeitschr. Chem. 1869. 413.

[2]) Journ. pr. Chemie. II. 4. 20.

[3]) Drechsel wendet den Schwefel in gröblicher Zerkleinerung an und unterstützt die Reaction durch Erwärmen. Ist der Schwefel feingepulvert, so wirkt er auf eine schwach erwärmte Lösung von Kaliumhydrosulfid energisch ein unter Entwicklung von H_2S und unter bedeutender Abkühlung (40° auf 10°), bei welch' letzterer Temperatur die Reaction immer noch gut von statten geht.

oder Quecksilberoxyd, welche beide auf die Lösung von Pentasulfid unter bedeutender Erwärmung einwirken, indem sie schliesslich Monothiosulfat bilden [1]). Die soeben angeführten Erfolge liessen vermuthen, dass sich bei der Auflösung von Fünffachschwefelphosphor in Schwefelalkalien vielleicht Alkaliperthiophosphat bilden möchte und dieses auf irgend eine Weise sich in das bekannte Monothiophosphat oder auch in ein anderes, neues Thiophosphat mit mehr Schwefel sich zurückführen lassen möchte. Meine Versuche erstreckten sich in erster Linie auf Alkalihydrosulfide und Sulfide, ferner auf Calcium- und Bariumhydrosulfid und endlich auf Magnesiumhydrosulfid, ausserdem aber auch auf Alkalien direct. Die Einwirkung des Fünffachschwefelphosphors [2]) ist glatt und der des Schwefels ganz ähnlich. Sie findet jedesmal unter einer bedeutenden Erwärmung statt. Die Lösungen enthalten in allen Fällen Thiophosphate, und zwar je nach der Höhe der Temperatur, bei welcher sich die Reaction vollzieht, solche mit mehr oder mit weniger Schwefel. Vorzugsweise bilden sich die Dithiophosphate. Am geeignetsten für die Versuche erwiesen sich die Natriumverbindungen: Hydroxyd, Hydrosulfid und Sulfid, wobei sowohl Mono-, wie Di- und Trithiophosphat in Lösung nachgewiesen, die ersten beiden auch in reinem Zustande erhalten werden konnten. Die entsprechenden Ammoniumverbindungen ergaben, auf dieselbe Weise in Wasser mit Phosphorpentasulfid behandelt, Lösungen, in denen sich ebenfalls in verschiedenen Fällen Mono-, Di- und Trithiophosphorsäure nachweisen liess. Von den gebildeten Verbindungen konnte

---

[1]) Vergl. auch: Heinrich Böttger: Ann. Chem. Pharm. 223. [342]

[2]) Ich bediente mich bei der Darstellung der Thiophosphate stets eines käuflichen Pentasulfids, das mancherlei Unreinigkeiten enthielt, neben einem Ueberschuss von Schwefel namentlich Eisen und Arsen. Keine derselben gingen in Lösung, sondern blieben allemal in Gestalt eines schwarzen Schlammes zurück, von dem die überstehenden Flüssigkeiten durch Filtration leicht zu trennen sind.

jedoch nur das normale Dithiophosphat krystallisirt erhalten werden, während sich das Trithiophosphat als zu leicht zersetzlich erwies und das Monothiophosphat so leicht löslich war, dass eine Abscheidung in fester Form nicht gelang. Noch weniger zugänglich erwiesen sich die Kaliumverbindungen, von denen keine in festem Zustande erhalten werden konnten, da sie alle zu leicht löslich sind.

Aus Schwefelcalcium mit Phosphorpentasulfid liess sich krystallisirtes Dithiophosphat erhalten. Magnesiumhydrosulfid und Bariumhydrosulfid ergaben beide keine genügenden Resultate, insofern als ersteres wohl auch Thiophosphate bildet, diese sich aber nicht ohne Zersetzung isoliren lassen, letzteres aber beim Behandeln mit Phosphorpentasulfid sofort einen festen Körper abscheidet, in welchem sich eine bestimmte chemische Verbindung nicht nachweisen lässt.

Die Monothiophosphorsäure.

Das Natriumsalz der Monothiophosphorsäure ist, wie schon erwähnt, von Würtz dargestellt und mit seinen Reaktionen beschrieben worden. Derselbe erhielt es durch Behandeln einer mässig concentrierten Natronlauge mit Phosphorschwefelchlorid ($PSCl_3$). Mir ist es gelungen, dieselbe Verbindung dadurch zu erhalten, dass ich in mässig concentrierte Natronlauge allmählich gepulverten Fünffachschwefelphosphor (im Verhältniss von 6 NaOH + P_2S_5) eintrug. Die Heftigkeit der Reaktion nimmt gegen das Ende hin bedeutend zu, namentlich wenn sich die Temperatur zu sehr erhöht, wesshalb es sich empfiehlt, während der Reaktion mit kaltem Wasser zu kühlen. Es bildet sich dann zuerst vorzugsweise Dithiophosphat, etwa nach folgender Gleichung:

$$6\ NaOH + P_2S_5 = 2\ Na_3PS_2O_2 + H_2S + 2\ H_2O$$

Der hier auftretende Schwefelwasserstoff bildet mit dem überschüssigen Natron Schwefelnatrium, welches seinerseits mit dem Fünffachschwefelphosphor viel leichter als Aetz-

natron in Gegenwirkung tritt. — Bei der Reaktion scheinen sich nicht nur Thiophosphate des Natriums, sondern auch Polysulfide desselben zu bilden, was jedenfalls von etwas dem Fünffachschwefelphosphor überschüssig beigemengtem Schwefel herrührt. Diese Polysulfide sind es auch jedenfalls, welche der Flüssigkeit einen mehr oder minder dunkelgelben Ton ertheilen. Um dieselben von ersteren zu trennen, versetzt man die erhaltene Lösung, nachdem sie ganz erkaltet, mit absolutem Alkohol [1]), wobei die Thiophosphate fast vollständig herausfallen, die Sulfide dagegen gelöst bleiben. Das Salzgemisch wird noch einige Male mit Alkohol gewaschen, dann bald wieder in Wasser aufgelöst und die Lösung längere Zeit auf einer Temperatur von 90° erhalten; dabei findet eine reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt und die Lösung enthält schliesslich fast nur Monothiophosphat, welches auch bei gehörigem Eindampfen und Erkaltenlassen in dünnen sechsseitigen Blättchen herauskrystallisirt. Das Erhitzen bis zum Siedepunkte ist zu vermeiden, da sich sonst das Monothiophosphat theilweise weiter in Phosphat zersetzt.

Monothiophosphate.

Natriummonothiophosphat: $Na_3PSO_3 + 12\,H_2O$. Die Beschreibung und Darstellung des Salzes findet sich bereits bei Würtz, sowie in vorstehendem angegeben. Noch hinzuzufügen wäre, dass sein Schmelzpunkt bei 60° liegt und es leicht übersättigte Lösungen bildet. Die Analyse des auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Salzes ergab folgende Resultate:

Analyse.

a) 0,8.00 g des Salzes wurden bei niederer Temperatur in Wasser aufgelöst, mit einem Ueberschuss von

[1]) Manchmal tritt bei dieser Fällung mit Alkohol ein gewürzhafter Geruch auf, der jedenfalls von der Bildung von Aethern herrührt, die auch Carius (Ann. Chem. Pharm. 112. [190]) beschrieben hat.

Ammoniak versetzt und durch einen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd unter gleichzeitigem Erhitzen oxydirt [1]). Dabei bildet sich glatt Natrium- bezw. Ammoniumphosphat und Sulfat. Die Lösung wurde darauf mit HCl übersättigt, die Schwefelsäure als $BaSO_4$ ausgefällt; es ergaben sich 0,5276 g $BaSO_4$, entspr. 8,12 % S; das überschüssig zugesetzte $BaCl_2$ wurde durch H_2SO_4 entfernt und darauf die Phosphorsäure als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. Dieses betrug 0,2500 g, entspr. 7,91 % P.

b) 0,7076 g des Salzes wurden mit CuO geglüht, wobei 0,3890 g H_2O entwichen, entsprechend 54,97 % H_2O.

	Gefunden		Berechnet
	a.	b.	
S =	8,12		8,08
P =	7,91		7,83
H_2O =		54,97	54,54

Kaliummonothiophosphat und Ammoniummonothiophosphat bilden sich in ähnlicher Weise wie das Natriumsalz, jedoch ist man nicht im Stande [2]), dieselben in fester Form zu erhalten. Bei der fortgesetzten Behandlung der Lösungen mit absolutem Alkohol schieden sich immer nur ölige Flüssigkeiten ab, in denen sowohl qualitativ wie quantitativ das Vorhandensein eines Mono-

[1]) Bei dieser, sowie den folgenden Analysen wurde Wasserstoffsuperoxyd als sehr bequem anzuwendendes Oxydationsmittel benutzt. Die Zuverlässigkeit seiner Wirkung wurde auch durch Behandlung anderer Schwefelverbindungen, wie der Alkalipolysulfide constatirt. Das käufliche Präparat enthält manchmal kleine Mengen von Schwefelsäure oder auch Chlornatrium; man darf daher nicht verfehlen, falls man solches anwendet, vorher auf seine Reinheit oder wenigstens die Abwesenheit von der Untersuchung schädlichen Stoffen zu prüfen. Ob man genügend H_2O_2 zugesetzt habe, erkennt man leicht daran, dass die Flüssigkeit farblos wird und bleibt. Sollte Gelbfärbung eintreten, so muss unverzüglich mehr von dem Oxydationsmittel hinzugefügt werden, noch ehe eine Abscheidung von Schwefel stattfindet.

[2]) Würtz konnte ebenfalls das Kaliumsalz nicht isoliren

thiophosphats nachgewiesen werden konnte, aus denen sich jedoch auch bei erniedrigter Temperatur kein fester Körper ausschied.

Magnesiummonothiophosphat: $Mg_3P_2S_2O_6 + 20\ H_2O$. Abgewogene Mengen Magnesiumsulfat und Natriummonothiophosphat (Verhältniss 3 Mol. zu 2 Mol.) wurden einzeln in kaltem Wasser gelöst und die Lösungen gemischt; alsbald schied sich ein weisses Krystallpulver aus, das mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf Porzellan rasch getrocknet wurde. Dasselbe erwies sich bei der Untersuchung als normales Magnesiummonothiophosphat.

Analyse.

a) 0,4650 g des Salzes wurden auf die oben beschriebene Weise oxydiert; dabei tritt an Stelle des Thiophosphates ein Gemenge von Ammoniummagnesiumphosphat und Magnesiumphosphat; um nur ersteres zu erhalten versetzt man das Ganze bis zur vollkommenen Lösung mit HCl und fällt dann aufs Neue mit Ammoniak und Magnesiamischung. Der erhaltene Niederschlag geglüht, gab in vorliegendem Falle 0,1476 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 8,80 % P.

b) 0,8856 g in ganz gleicher Weise behandelt, gaben 0,2842 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 8,93 % P.

c) 1,0506 g wurden für's Erste ebenso wie in a) behandelt, jedoch die dann mit HCl erhaltene Lösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak und Natriumphosphat gefällt. Der Niederschlag geglüht gab 0,4616 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 9,48 % Mg.

d) 0,9676 g gaben in ganz derselben Weise 0,4226 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 9,42 % Mg. Die von dem Ammoniummagnesiumphosphat abfiltrirte Lösung wurde stark mit HCl übersättigt und die Schwefelsäure als $BaSO_4$ ausgefällt. Es wurden erhalten 0,6792 g $BaSO_4$, entspr. 9,62 % S.

e) 0,5 g mit CuO geglüht gaben 0,2754 g H_2O, entspr. 55,08 %.

	Gefunden					Berechnet
	a.	b.	c.	d.	e.	
P =	8,80;	8,93;				9,48
Mg =			9,48;	9,42		11,01
S =				9,62		9,78
H_2O =					55,08	55,04

Ammoniummagnesiummonothiophosphat: $MgNH_4PSO_3 + 9\,H_2O$. Eine beliebige Quantität Natriummonothiophosphat wird in kaltem Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Ammoniak und Magnesiamischung versetzt. Allmählich scheidet sich das Doppelsalz, manchmal in prächtig sternförmig gruppirten Nädelchen aus. Das mit Wasser gewaschene und getrocknete Salz war folgendermassen zusammengesetzt.

Analyse.

a) 0,9306 g wurden in genau derselben Weise behandelt, wie in der vorigen Analyse unter a) angegeben. Man erhielt 0,3211 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 9,61 % P.

b) 1,1210 g gaben in gleicher Weise 0,3762 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 9,35 % P.

c) 1,3824 gaben bei einer ähnlichen Behandlung wie in d) der vorigen Analyse 0,4926 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 7,69 % Mg und 1,0084 g $BaSO_4$, entspr. 10,01 % S.

	Gefunden			Berechnet
	a.	b.	c.	
P =	9,61;	9,35		9,84
Mg =			7,69	7,62
S =			10,01	10,16

Die Dithiophosphorsäure.

Diese, sowie deren Salze sind bisher unbekannt gewesen, abgesehen von einigen schon in der Einleitung (Seite 7 u. 8) erwähnten ätherartigen Salzen. Mir gelang es, normale Dithiophosphate in ganz ähnlicher Weise zu er-

halten, wie oben bei der Darstellung der Monothiophosphate beschrieben wurde, nämlich durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Alkalien, Schwefelalkalien, bezw. Erdalkalien, Erdalkalienhydrosulfide und Magnesiumhydrosulfid. Am besten characterisirt erwies sich auch hier wieder das Natriumsalz, das man verhältnissmässig leicht ganz rein erhalten kann. Die Darstellung geschieht wieder durch Auflösen von Phosphorpentasulfid in Natron- oder Schwefelnatriumlösung. Die Umstände und Bedingungen dabei sind schon angegeben; auch dass sich vorzugsweise Dithiophosphat bildet. Nur vorzugsweise, denn nebenbei bildet sich bei mittlerer Temperatur noch Trithiophosphat, das nachher bei der Behandlung mit Alkohol mit aus der Lösung herausfällt. Dieses mit Alkohol gefällte und gewaschene, aus einem Gemenge von Natriumdithiophosphat und Trithiophosphat bestehende Salzgemenge löst man, ohne es erst zu trocknen, bald wieder in Wasser auf und erwärmt die Lösung einige Zeit gelinde (bis 50—55 °), bis dieselbe kein Trithiophosphat mehr enthält. Die Abwesenheit des Trithiophosphats erkennt man am besten daran, dass eine Probe der Lösung mit Cobaltsulfat nicht mehr eine gelbe oder braune Färbung, sondern eine grüne giebt. Sobald der Uebergang aus Trithiophosphat in Dithiophosphat beendet ist, beginnt auch langsam derjenige im Monothiophosphat; ob sich also etwa schon etwas von diesem gebildet hat, erkennt man daran, dass eine Probe der Lösung mit Chlorcalciumlösung eine Trübung giebt, da nämlich das Calciummonothiophosphat durchaus unlöslich, das Dithiophosphat aber leicht löslich ist. Die Lösung, von der man sich also überzeugt hat, dass sie hauptsächlich Dithiophosphat enthält, lässt man erkalten und fällt wieder mit Alkohol. Der Niederschlag ist fast reines Natriumdithiophosphat. Löst man ihn in möglichst wenig Wasser unter gelindem Erwärmen (nicht über 40 °) auf und lässt die Lösung erkalten, so krystallisirt die reine Verbindung bei genügen-

der Abkühlung in schönen, farblosen, sechsseitig-prismatisch ausgebildeten Krystallen heraus. Ein kleiner Zusatz von Alkohol zu dem Wasser, aus dem man das Salz umkrystallisirt, ist von Vortheil, insofern, als derselbe die grosse Löslichkeit des letzteren etwas abschwächt. Bewerkstelligt man das Umkrystallisiren innerhalb einer kurzen Zeit, so schiesst das Salz in feinen, glänzenden Nadeln an, die eine Längenausdehnung bis zu mehr als 2 cm haben. Bedient man sich zur Darstellung anfangs statt des Natriumhydrats des Hydrosulfids, so gelangt man doch bei Innehaltung der angegebenen Massregeln zu demselben Resultate.

Dithiophosphate.

Natriumdithiophosphat: $Na_3PS_2O_2 + 11\ H_2O$. Die Darstellung, sowie äussere Erscheinung desselben wurde soeben beschrieben ; noch hinzufügen will ich, dass es bereits bei 45—46° schmilzt und noch leichter als das Monothiophosphat übersättigte Lösungen bildet. Bei wenig höherer als der Zimmertemperatur zersetzt sich das Salz allmählich unter Abscheidung von Schwefel, indem es dabei in Monothiophosphat, bezw. Phosphat übergeht. Während also in Lösung dieselbe Umwandlung hauptsächlich unter Schwefelwasserstoffbildung vor sich geht, tritt hier der Sauerstoff der Luft direkt an Stelle des Schwefels, welcher als solcher abgeschieden wird. — Die nachstehenden Analysen stammen von verschiedenen Proben.

Analyse.

a) 0,5358 g wurden unter Zusatz von H_2SO_4 stark mit Wasser gekocht, und zwar bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs. Nachher wurde Ferrichlorid im Ueberschuss hinzugefügt und die Phosphorsäure mit Eisenoxyd auf die bekannte Weise gefällt. Das im Filtrat befindliche Natriumsulfat wurde bestimmt. Es betrug 0,2972 g, entspr. 17,96 % Na.

b) 1,5432 g wurden mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, die gebildete Schwefelsäure gab 1,8436 g $BaSO_4$, entspr. 16,40 % S.

c) 1,2130 g gaben in gleicher Weise 1,4360 g $BaSO_4$, entspr. 16,26 % S und 0,3420 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 7,87 % P.

d) 0,7304 g des Salzes lieferten in gleicher Weise 0,8766 g $BaSO_4$, entspr. 16,46 % S und 0,2070 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 7,88 % P.

e) 0,5058 g mit CuO geglüht gaben 0,2504 g H_2O, entspr. 49,49 %.

	Gefunden					Berechnet
	a.	b.	c.	d.	e.	
Na =	17,96;					17,51
S =		16,40;	16,26;	16,46;		16,24
P =			7,87;	7,88;		7,87
H_2O =					49,49;	50,25

Kaliumdithiophosphat: konnte ebensowenig wie Monothiophosphat in krystallisiertem Zustande erhalten werden, da es wenigstens ebenso leicht löslich wie letzteres ist und seine Lösung noch leichter zersetzlich ist.

Ammoniumdithiophosphat: $(NH_4)_3PS_2O_2 + 2\ H_2O$. Ammoniakflüssigkeit (etwa 6—7 prozentig) wurde unter Vermeidung zu hoher Temperatur so lange mit gepulvertem Fünffachschwefelphosphor versetzt, als noch eine merkliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff statthatte. Die etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde soweit mit Alkohol gemischt, dass sie eben noch klar blieb, und dann mit letzterem überschichtet, worauf nach einiger Zeit das Dithiophosphat in farblosen feinen Nadeln herauskrystallisierte. Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle etwas, und zwar unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel.

Analyse.

0,7696 g des mit Fliesspapier rasch abgetrockneten Salzes wurden auf die bekannte Weise mit H_2O_2 oxydiert.

Aus der Lösung erhielt ich 1,6274 g $BaSO_4$, entspr. 29,04 % S; und 0,4064 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 14,75 % P.

	Gefunden	Berechnet
P =	14,75	14,28
S =	29,04	29,49

Bariumdithiophosphat: $Ba_3P_2S_4O_4 + 8\ H_2O$. Vermischt man die Lösungen von Bariumchlorid und Natriumdithiophosphat, so fällt sofort Bariumdithiophosphat in Gestalt eines weissen Niederschlages heraus. Derselbe nimmt bald einen entschiedenen, namentlich beim Schütteln der Flüssigkeit recht sichtbaren Seidenglanz an, welcher jedenfalls davon herrührt, dass der Niederschlag in einen krystallinischen Zustand übergeht. Nach dem Trocknen verliert er jeden Glanz vollkommen, auch ist durchs Mikroskop an demselben weder im feuchten noch im trocknen Zustande irgend welche Form zu erkennen. — Die verschiedenen untersuchten Proben stammen wiederum aus verschiedenen Darstellungen.

Analyse.

a) 1,3026 g des Salzes wurden in ammoniakalischem Wasser aufgeschlämmt und mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Nachher wurde mit HCl angesäuert und noch ein Ueberschuss von H_2SO_4 hinzugefügt. Der Niederschlag von $BaSO_4$ wog 1,1334 g, entspr. 51,11 % Ba. Von derselben Probe wurden noch 0,3572 g $Mg_2P_2O_7$ erhalten, entspr. 7,63 % P.

b) 1,3300 g gaben in derselben Weise 1,1560 g $BaSO_4$, entspr. 51,11 % Ba, und 0,3676 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 7,70 % P.

c) 1,3566 g wurden erst oxydiert, dann mit HCl angesäuert und ein Ueberschuss von $BaCl_2$ hinzugefügt. Der Niederschlag von $BaSO_4$ betrug 1,4094 g, entspr. 14,27 % S. Nach Wegschaffung des überschüssigen Bariums wurde die Phosphorsäure bestimmt. Es ergaben sich 0,3795 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 7,79 % P.

d) 1,2354 g gaben in gleicher Weise: 1,4478 g $BaSO_4$, entspr. 16,08 % S.

e) 0,8636 g mit CuO geglüht gaben 0,1572 g H_2O, entspr. 18,20 %.

		Gefunden					Berechnet
		a.	b.	c.	d.	e.	
Ba	=	51,11;	51,11;				50,80
S	=			14,27;	16,08		15,82
P	=	7,63;	7,70;	7,79;			7,66
H_2O	=					18,20	17,80

Calciumdithiophosphat. Beim Eintragen von Phosphorpentasulfid in Calciumhydrosulfidlösung bildet sich ebenfals vorzugsweise Dithiophosphat. Durch rasches Verdunsten der Lösung konnte dasselbe auch wohl in farblosen Nadeln krystallisiert erhalten werden, jedoch ist das Salz von einer solch' grossen Zersetzlichkeit, dass sich keine Analyse davon machen liess. Auch durch Fällen mit Alkohol kam man zu keinem Resultat, da dieser die Lösung zersetzt.

Magnesiumdithiophosphat ist leicht löslich; es bildet sich auf dieselbe Weise wie das entsprechende Calciumsalz, ist aber noch unbeständiger wie dieses.

Magnesiumammoniumdithiophosphat: $MgNH_4PS_2O_2 + 6\ H_2O$ erhält man leicht in ganz derselben Weise wie das entsprechende Monothiosalz. Auch äusserlich ähnelt es demselben vollkommen.

Analyse.

a) 1,0466 g wurden in bekannter Weise oxydiert, die Flüssigkeit dann angesäuert und das Magnesium gefällt. Man erhielt 0,4210 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 8,68 % Mg; ausserdem ergaben sich 1,7222 g $BaSO_4$, entspr. 22,58 % S.

b) 0,9804 g gaben in ebenderselben Weise 0,3966 $Mg_2P_2O_7$, entspr. 8,72 % Mg, und 1,5984 g $BaSO_4$, entspr. 22,37 % S.

c) 1,1264 g wurden gelöst mit HCl, nachdem sie vorher mit H_2O_2 oxydiert waren und dann mit überschüssigem Ammoniak und Magnesiamischung versetzt. Die erhaltenen 0,4399 g $Mg_2P_2O_7$ entsprachen 10,88 % P.

	Gefunden			Berechnet
	a.	b.	c.	
Mg =	8,68;	8,72;		8,66
S =	22,58;	22,37;		23,10
P =			10,88;	11,18

Die Trithiophosphorsäure.

Wenn es mir auch nicht gelungen ist, ein Trithiophosphat ganz rein zu isolieren, so glaube ich doch annehmen zu dürfen, dass sich ein solches ebenfalls bei Behandlung von NaSH mit P_2S_5 bildet. Bewerkstelligte ich nämlich die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Natriumhydrosulfid bei einer Temperatur von nicht über 20°, erwärmte dann die Lösung vorsichtig bis auf etwa 25°, versetzte sie dann so lange mit Alkohol, dass sie eben noch klar blieb und liess das Ganze erkalten, so schieden sich harte, anscheinend homogene Krystalle aus. Ihre Analyse ergab folgende Resultate:

Analyse.

a) 1,0284 g ergaben nach der gewöhnlichen Methode 1,5416 g $BaSO_4$, entspr. 20,59 % S und 0,2880 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 7,82 % P.

b) 0,6532 g mit CuO geglüht gaben 0,3172 g H_2O, entspr. 48,56 %.

Das Verhalten der Lösung zeigte an, dass kaum andere Körper als Thiophosphate gegenwärtig waren. Da der Procentgehalt des untersuchten Stoffes an Phosphor gleich ist dem des Natriumdithiophosphats, so folgt, dass der isomorph beigemischte Körper ebendenselben Phosphorgehalt haben musste, während dessen Schwefelgehalt

ein höherer sein musste. Berechnet man nach diesen Betrachtungen den isomorph beigemischten Bestandtheil als Natriumtrithiophosphat, so zeigt sich, dass die berechneten Prozentzahlen mit den gefundenen gut übereinstimmen.

Gefunden	Berechnet auf $(Na_3PS_2O_2 + 11H_2O) + (Na_3PS_3O + 10H_2O)$	Berechnet auf $\begin{cases} 52{,}73\,\% \; Na_3PS_3O + 10H_2O \\ 47{,}27\,\% \; Na_3PS_2O_2 + 11H_2O \end{cases}$
S = 20,59	20,36	20,58
P = 7,82	7,88	7,89
H_2O = 48,56	48,09	48,20

Reaktionen der Thiophosphorsäuren.

In möglichster Kürze will ich noch auf das Verhalten der Thiophosphate gegen Reagentien eingehen. Dasjenige der Monothiophosphate ist zum Theil schon von Würtz angegeben; das der Dithiophosphate unterscheidet sich in Manchem wesentlich von jenem. Zur Untersuchung der Reaktionen der Trithiophosphate wurde aus einer Lösung von Di-Trithiophosphat das erstere fortgeschafft, was leicht durch Zusatz eines löslichen Strontiumsalzes gelang: Strontiumdithiophosphat ist unlöslich und Trithiophosphat löslich.

Bei Zusatz von Säuren werden alle Thiophosphate leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerlegt, zum Theil findet dabei eine Ausscheidung von Schwefel statt, was beim Monothiophosphat auch bereits Michaëlis[1]) bemerkt hat.

Lithiumthiophosphate sind alle löslich.

Die Monothiophosphate gaben mit lösl. Ca-, Ba-, Sr-Salzen weisse, voluminöse Niederschläge; die Dithiophosphate nur mit Ba- und Sr-Salzen weisse, schön seidenglänzende Niederschläge, die mit den entsprechenden Thiosulphaten grosse Aehnlichkeit haben; mit Ca-Salzen entsteht

[1]) Ber. 1872. 4.

kein Niederschlag. Trithiophosphat giebt mit Ca- und Sr-Salzen keinen Niederschlag, mit Ba-Salz einen ähnlichen wie Dithiophosphat.

Magnesiummonothiophosphat ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag, Di- und Trithiophosphat sind löslich.

Zinkmonothiophosphat: ein weisser Niederschlag, leicht löslich im Ueberschuss von Natriummonothiophosphat. Di- und Trithiophosphat löslich.

Mit Cadmium-, Kupfer-, Silber- und Quecksilberoxydulsalzen geben alle Thiophosphate Niederschläge, die ausser denen des Cadmiums mehr oder weniger gefärbt sind und sich alle mehr oder weniger zersetzen. Die Zersetzung findet theils sofort, theils nach kürzerem oder längerem Stehen, immer aber schnell beim Kochen statt, und zwar stets unter Bildung des entsprechenden Schwefelmetalls.

Wenig Mercurichlorid giebt mit Thiophosphaten gelbe bis braunrothe Niederschläge, die beim Kochen in schwarzes Schwefelquecksilber übergehen. Viel Mercurichlorid dagegen verursacht eine weisse Fällung; beim Kochen nicht verändert [1]).

Blei- und Stanno-Mono- und Dithiophosphat sind weisse Niederschläge, das Bleitrithiophosphat ein schön kanariengelber, das entsprechende Stannosalz ein hellgelber Niederschlag. Alle geben beim Erhitzen schliesslich Schwefelmetalle neben sauren Lösungen.

Manganosulfat giebt mit Monothiophosphat einen weissen Niederschlag. Ein geringer Zusatz von ersterem zu Dithiophosphat erzeugt eine grüne Färbung, die beim Schütteln der Flüssigkeit mit Luft dunkler wird. Ein

[1]) Das hier beobachtete Verhalten des Mercurichlorids ist dem desselben Reagenses gegen Polythionate sehr ähnlich, insofern als nach Rose's Handbuch der qualitativen Analyse dasselbe in geringer Menge mit Tri- und Tetrathionat weisse Niederschläge giebt, die beim Kochen schwarz werden, ein Ueberschuss davon einen weissen bis gelblichen, der beim Kochen weiss bleibt oder wird.

weiter Zusatz giebt einen dunkelgrünen Niederschlag, der beim Stehen allmählich weiss wird, bei erneutem Schütteln mit Luft wieder grün, beim Stehen wieder weiss. Die Erscheinung lässt sich mehrmals hintereinander hervorrufen.

Ferrosalz giebt mit Dithiophosphat keine, mit Monothiophosphat eine schmutzig-graugrüne Fällung. Wenig Ferrisalz giebt mit allen drei Thiophosphaten mehr oder weniger intensiv rothe Flüssigkeiten; beim Kochen findet stets eine Abscheidung von FeS statt. Viel Ferrichlorid giebt nur mit Monothiophosphat einen dunkelrothbraunen Niederschlag, mit Di- und Trithiophosphat keinen Bei längerem Kochen entwickelt sich H_2S unter Bildung von Ferriphosphat [1]). Versetzt man Lösungen von Tiophosphaten, welche etwas Alkalisulfid enthalten, mit einer geringen Menge von Ferrichlorid, so entsteht eine äusserst intensivgrüne Färbung, welche mehrere Tage unverändert bleibt.

Cobaltsulfat giebt einen blauen Niederschlag mit Mothiophosphat; derselbe ist im Ueberschuss von letzterem mit intensiv blauer Farbe löslich [2]). Mit Dithiophosphat entsteht ein schmutzig-grüner Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Dithiophosphats mit intensiv grüner Färbung löst, mit Trithiophosphat entsteht eine rothe bis braune Färbung. Beim Erhitzen bildet sich in allen Fällen schwarzes Schwefelkobalt. Was übrigens die hier auftretenden Farbenerscheinungen betrifft, so ist bei einem Gemenge der verschiedenen Thiophosphate das mit dem höchsten Schwefelgehalt ausschlaggebend, auch wenn es nur in ganz geringer Menge neben den andern vorhanden ist. Wird also eine Auflösung von Natriummonothiophosphat durch einen Tropfen Co-Lösung blau gefärbt, so bewirkt ein nachheriger Zusatz von nur sehr wenig Dithiophosphat

---

[1]) Würtz, l. c. pag. 476: Celui (le sulphophosphate) de peroxyde de fer est un précipité gélatineuse, d'un rouge foncé, que l'ébullition n'altère pas.

[2]) Würtz hat diese Löslichkeit nicht beobachtet.

einen Uebergang der Farbe in Grün, Trithiophosphat in Gelb bis Braun. Eigenthümlich ist, dass beim vorsichtigen, nachträglichen Erwärmen derselben Lösung wieder die umgekehrten Farbenwandlungen eintreten. Der Uebergang zum Blau ist nicht sehr deutlich, da fast gleichzeitig mit demselben eine intensive Schwarzfärbung, von Schwefelcobaltausscheidung herrührend, stattfindet.

Nickelsulfat im Ueberschuss giebt mit Monothiophosphat einen hellgrünen, mit Dithiophosphat einen schmutzigblauen Niederschlag. Wenig Nickelsalz giebt in beiden Fällen blauviolette Lösungen.

Die Oxydationsmittel verhalten sich gegen die einzelnen Thiophosphate verschieden. Salpetersäure scheidet aus allen sofort Schwefel ab. Kaliumpermanganat, Dichromat und Ferricyankalium werden z. Th. bereits in der Kälte, immer aber beim Erwärmen unter Schwefelabscheidung reduziert. Jodlösung wird von Monothiophosphat unter sofortiger Abscheidung von Schwefel entfärbt, Di- und Trithiophosphat bewirken ebenfalls Entfärbung, aber ohne Schwefelabscheidung. Bei längerem Stehen und beim Erhitzen findet solche ebenfalls statt, in angesäuerter Lösung langsamer [1]).

Bei einer Vergleichung der Löslichkeiten der verschiedenen Thiophosphate bezw. Phosphate stellt sich heraus, dass die betr. Salze, soweit sie bekannt, um so löslicher sind, je mehr sie Thio- und je weniger sie Oxysalze sind. So sind z. B. die normalen Phosphate von Zink, Magnesium, Aluminium, Eisen, Kobalt und Nickel alle

[1]) Es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier der Vorgang ein ähnlicher ist wie bei der Einwirkung von J auf die Thiosulfate, dass also das Jod Natrium eliminiert und durch Aneinanderlagerung zweier Atomcomplexe mit je einem Atom Phosphor sich den Polythionaten analog zusammengesetzte Verbindungen bilden, die aber von noch viel grösserer Zersetzlichkeit wie jene sind. Uebrigens findet die Zersetzung von Polythionsäuren in sauren Lösungen ebenfalls langsamer statt.

unlöslich; deren Monothiophosphate ebenso, wohl aber sind letztere alle mehr oder weniger in einem Ueberschuss von Natriummonothiophosphat löslich. Die entsprechenden Dithiophosphate sind bis auf die des Nickels und Kobalts alle löslich; diese lösen sich sehr leicht im Ueberschuss des Dithiophosphats. Die Trithiophosphate der genannten Körper endlich sind alle leicht löslich.

Bei den Phosphaten, bezw. den untersuchten Thiophosphaten der Alkalien nimmt die Löslichkeit zu mit dem Steigen des Atomgewichts des im Salz enthaltenen Metalls[1]); ferner bedingt wieder der successive Eintritt von Schwefel in die Verbindung eine grössere Löslichkeit. Bei den entsprechenden Verbindungen der Erdalkalien nimmt dagegen die Löslichkeit mit steigendem Atomgewicht ab, während der Eintritt von Schwefel in die Verbindung auch hier wieder ein Zunehmen derselben bedingt. Zur besseren Uebersicht gebe ich nachstehende Tabelle:

Phosphat	Monothiophosphat	Dithiophosphat	Trithiophosphat	von
schwer lösl.	lösl.	lösl.	—	Li
lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	Na
lösl.	sehr leicht lösl.	sehr leicht lösl.	—	K
unlösl.	unlösl.	lösl.	lösl.	Ca
unlösl.	unlösl.	schwer lösl.	lösl.	Sr
unlösl.	unlösl.	unlösl.	unlösl. (schwer lösl. ?)	Ba

[1]) Godeffroy (Ber. 1876. [1365]) hat schon darauf hingewiesen, dass beinahe sämmtliche einfache Salze des Cäsiums und Rubidiums leichter löslich sind, wie die der andern Alkalimetalle.

Es mag hier daran erinnert werden, dass auch bei den Salzen der Thioschwefelsäure (frühere unterschwefelige Säure), welche aus anderen zwingenden Gründen längst als die der Schwefelsäure selbst entsprechende Monothiosäure anerkannt ist, die Löslichkeitsverhältnisse den hier beobachteten ähnlich sind, insofern als sich die Thiosulfate gegen die entsprechenden Sulfate im Allgemeinen durch eine grössere Löslichkeit auszeichnen.

Spektralreaktionen.

Die vielen bei den Reaktionen der Thiophosphorsäuren auftretenden gefärbten Lösungen veranlassten mich zur Untersuchung von Absorptionsspektren. Die erhaltenen Resultate theile ich in Nachstehendem mit.

1. Cobaltmonothiophosphat giebt zwei ausgezeichnete Streifen, einen stärkeren bei B, hart an der Grenze des Sichtbaren, aber noch wohl getrennt, und einen schwächeren bei d.

2. Die Reaktion von Cobaltdithiophosphat ist bei weitem empfindlicher. Die sehr intensiv grüne Flüssigkeit zeigt einen Streifen im Roth und eine Auslöschung des violetten Endes.

3. Cobalttrithiophosphat ist ebenfalls sehr empfindlich. Das Spektrum ist ähnlich dem vorigen, nur erscheint der Streif im Roth mehr nach dem Ende verschoben, ebenso ist die Auslöschung im Violett eine viel grössere.

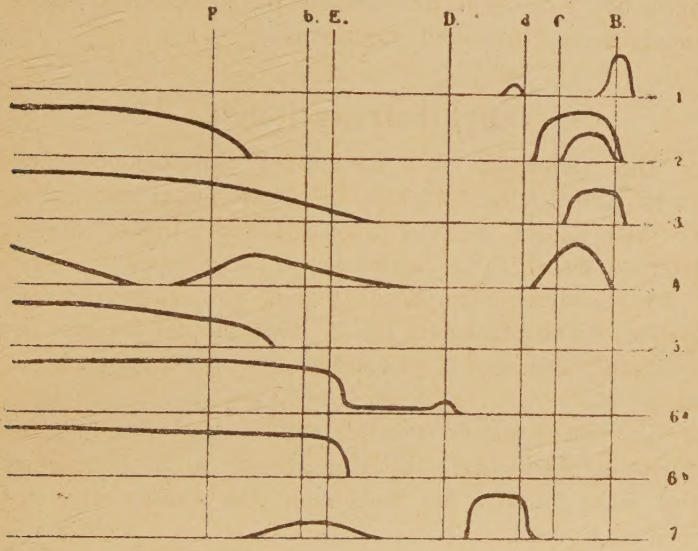
4. Die Reaktionen der Nickelthiophosphate ähneln sich alle sehr; am besten tritt die des Dithiophosphats hervor. Das Spektrum zeigt einen Streifen im Roth und eine Auslöschung im Blau.

5. Manganditiophosphat giebt eine wenig charakteristische Auslöschung im Violett.

6. Die braunrothen Lösungen von Ferridi- und Trithiophosphat geben die ebenfalls wenig characteristischen in der Figur verzeichneten Spektren.

7. Die, irgend ein Thiophosphat und Schwefelalkali enthaltende und durch Zusatz einer sehr geringen Menge Ferrichlorid intensiv grün gefärbte Flüssigkeit giebt einen starken Streifen bei Dd und einen deutlich erkennbaren Schatten bei bE.

Fig



Leider gelang es nicht, Beziehungen festzustellen zwischen den in obigem beschriebenen Thiophosphaten und den von Carius, Kovalevsky und anderen dargestellten Aethern und äthersauren Salzen, da die normalen Thiophosphate des Bleis und Silbers, durch welche dies hätte bewerkstelligt werden können, von zu grosser Zersetzlichkeit sind.